

LOW DIELECTRIC MATERIAL**Publication number:** JP2001176329 (A)**Publication date:** 2001-06-29**Inventor(s):** TAYA HIROSHI; MORI HIROO; MATSUMOTO TOMOKO**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- international: *H05K1/03; C08K7/26; H01B3/00; H01B3/08; H01B3/44; H05K1/03; H05K1/03; C08K7/00; H01B3/00; H01B3/02; H01B3/44; H05K1/03; (IPC1-7): H05K1/03; H01B3/00; C08K7/26; H01B3/08*

- European:**Application number:** JP19990354510 19991214**Priority number(s):** JP19990354510 19991214**Abstract of JP 2001176329 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substantially low dielectric material that has a good ability of adhering to a base material, retains a strength, and has an improved viscosity at the time of molding.

SOLUTION: A low dielectric material consists of fluorocarbon resin such as a homopolymer or copolymer of tetrafluoroethylene and porous spherical silica gel with a porous volume of 0.5 to 3.5 cm³/g and an average particle diameter of 2 to 100 μ m. The low dielectric material has a dielectric constant of 3.0 or less at 1 MHz. The material is well suited for print circuit board and electric wire coating.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(4)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176329

(P2001-176329A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/26		C 0 8 K 7/26	5 G 3 0 3
H 0 1 B 3/08		H 0 1 B 3/08	Z 5 G 3 0 5
3/44		3/44	C
// H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 R
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-354510

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999. 12. 14)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 田屋 浩

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 森 広雄

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 松本 知子

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率材料

(57) 【要約】

【課題】 基材との接着性がよく、強度を保持し、かつ成形時の粘性を改善した実質的に低誘電率の材料を提供する。

【解決手段】 テトラフルオロエチレンのホモポリマーまたはコポリマーなどのフッ素樹脂と、細孔容積が0.5～3.5 cm³/gで平均粒径が2～100 μmである多孔質真球状シリカゲルからなる、誘電率が1 MHzで3.0以下である低誘電率材料。プリント基板用、電線被覆用などに好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素樹脂と、細孔容積が $0.5 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ で平均粒径が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である多孔質真球状シリカゲルからなる、誘電率が1MHzにおいて3.0以下である低誘電率材料。

【請求項2】フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレンの重合体またはテトラフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体である請求項1記載の低誘電率材料。

【請求項3】プリント基板用材料として使用される請求項1または2記載の低誘電率材料。

【請求項4】電線被覆用材料として使用される請求項1または2記載の低誘電率材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、実質的に低誘電率で、接着性、強度および粘性を改善した低誘電率材料に関する。また、高速演算や高周波回路に最適なプリント配線基板用材料、特にビルドアッププリント配線基板用材料や、テープ巻きなどの電線被覆用材料として好適な低誘電率材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、低誘電率多層プリント配線板として、フッ素樹脂/ガラス繊維補強板がよく知られているが、 350°C 以上の高温で接着させなければならない欠点があった。また、フッ素繊維織布や多孔質フッ素樹脂シートを基材とする熱硬化性樹脂積層板や、ガラス布を基材としフッ素樹脂粉末を混合した熱硬化性樹脂組成物を用いる積層板等が知られているが、これらは高価であるうえ、金属箔または金属メッキ層に対する接着性に劣る等の欠点があった。

【0003】さらに、特開昭63-69106号公報には、フッ素樹脂不織布を基材とする積層板が開示されているが、フッ素樹脂の誘電率以下には誘電率が下がらず、またフッ素樹脂のみでは引張り強度が弱く、伸びが大きく、さらに他の絶縁層に用いられる樹脂や、金属箔または金属メッキ層との接着性に劣る問題があった。また、特開平5-182518号公報には、最大粒径が $2 \mu\text{m}$ を超えない多孔性エーロゲルを用いた低誘電率材料が開示されているが、粘性が高く、ハンドリングに問題があった。

【0004】低誘電率ビルドアッププリント配線基板用材料についても同様の問題があり、特に金属との密着性が悪い問題があった。また、低誘電率テープ巻きなどの電線被覆用材料についても同様の問題があった。

【0005】すなわち、従来の電線被覆用材料はフッ素樹脂の誘電率より下がらず、その解決方法として発泡による低誘電率化が行われているが、気泡径のコントロール、発泡倍率のコントロールが難しく、誘電率の値を調節できない問題があった。また、テープ巻き用としては未焼成フッ素樹脂を延伸し、ミクロポアをつくり、低誘

電率化を行っているが、径が小さいため誘電率の値をコントロールできない問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決し、実質的な誘電率を下げる方法と、接着性、強度、粘性を改善する方法について鋭意検討した結果見いだされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、フッ素樹脂と、細孔容積が $0.5 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ で平均粒径が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である多孔質真球状シリカゲルからなる、誘電率が1MHzにおいて3.0以下である低誘電率材料を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、フッ素樹脂としては公知のものが使用できるが、テトラフルオロエチレンの重合体またはテトラフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体であることが好ましい。テトラフルオロエチレンの重合体またはテトラフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体は、その他のフッ素樹脂より、電気的特性の高周波における低誘電率、誘電正接および耐熱性の向上などの点から有利である。

【0009】具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルコキシエチレン）共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体などが例示される。これらは、一種単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。また、フッ素樹脂の形状はパウダー状またはディスパーション状のものがよいが、他の樹脂と混合したエナメル状のものでもよい。

【0010】本発明における多孔質真球状シリカゲルとしては、細孔容積が $0.5 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ で、平均粒径が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが使用される。本発明において、真球状とは、シリカゲルの形状が長粒子径に対する短粒子径の比率が $0.8 \sim 1$ であるものをいい、特に $0.95 \sim 1$ であるものが望ましい。これは、特定の粒径のものを使用することと合わせて、特にフッ素樹脂と混合後の粘性から、中心粒径はあまり小さくない方が好ましく、また後にフィルム状やシート状で用いられる際の成形性等の観点から、中心粒径は大きすぎないことが望ましいからである。

【0011】シリカゲルの細孔容積は、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であると大量に配合しても低誘電率化効果が低く、また、細孔容積が $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のシリカゲルは強度が弱く、各工程中で粒子の崩壊が起こり好ましくない。特に望ましい細孔容積は、 $1 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0012】また、シリカゲルの平均粒径は、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ であるが、これは、上記したように、特にフッ素

樹脂と混合後の粘性から、中心粒径はあまり小さくない方が好ましく、また後にフィルム状やシート状で用いられる等の観点から、中心粒径は大きすぎないことが望ましいからである。特に望ましいのは2.5~30 μm である。これは、低誘電率化目的の際と同様に、平均粒径が30 μm より大きいと、多孔質真球状シリカゲルによって得られるアンカー密度が小さく不均一になりやすい、または硬化物表面の凹凸が必要以上に激しくなると、後に硬化物表面に施す導体の微細パターンが得難くなるなどによる。平均粒径が2.5 μm より小さいと、単純に樹脂に配合したことによって得られる凹凸が小さくなり、アンカー効果が得難くなることがある。このような観点から、シリカゲルの粒径として1 μm 以下のものおよび150 μm 以上のものは可及的に少量に制限することが望ましい。

【0013】本発明において、シリカゲルの細孔容積は、気体吸着法(BET法)により、また平均粒径はコールカウンター法(Electron Sensing Zoué Method法)により測定される。

【0014】本発明では、さらに、フッ素樹脂との混合後の粘度を下げるために、またより最密充填とするために、異なる粒子径の2種類以上の多孔質真球状シリカゲルを配合することも有効である。

【0015】なお、このような本発明で使用される特定のシリカゲルは、公知の方法、例えばシリカゾルスプレードライ法、ケイ酸ソーダ乳化造粒反応法などにより容易に得ることができる。

【0016】本発明はこのようなフッ素樹脂と多孔質真球状シリカゲルとからなる。その混合比率は、目的、用途に応じて幅広い比率、すなわち、質量で1:99~99:1から選ばれる比率での使用ができる。なかでも、10:90~90:10、特に、25:75~75:25での使用が一般的には望ましい。

【0017】上記のフッ素樹脂と多孔質真球状シリカゲルとの混合物には、これらの他に混合物の物性を改善する目的、例えば可とう性付与、接着性または親和性(特に基材繊維との接着性や親和性)付与、耐燃焼性付与、離型性付与、消泡性付与などの目的で、シリコーン系化合物、フッ素系化合物、ノニオン系の耐熱性の界面活性剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング材、ワックス類、ジエン系ゴム類、非晶性または低結晶性の飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂などの化合物や樹脂類を、また粘度調整剤としての反応型の低分子量化合物類(反応性希釈剤)、例えばスチレンなどの芳香族ビニル化合物、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアクリレート類、モノグリシジルエーテルなどを、樹脂成分の30質量%未満の量で添加することもでき、特にカップリング材類を他材料との接着性向上のために用いることは望ましい。しかし、これらは全て誘電率を上

げる作用があるため、添加量はできるだけ少量にとどめることが望ましい。

【0018】本発明では、フッ素樹脂と特定の多孔質真球状シリカゲルを組み合わせることによるフィラー効果で、フッ素樹脂層のみで使用する強度を発現できる。また多孔質真球状シリカゲルの、表面にあるオープンポアによって生じるアンカー効果での強度発現もあり、多孔度は高い方が望ましい。

【0019】また、本発明では、多孔質真球状シリカゲルを組み合わせることによって接着性も改善しうが、これは硬化物表面に自然にできる凹凸や、または硬化物表面を化学処理や研磨等物理的な処理を施すことによって露出した多孔質真球状シリカゲルの多孔による凹凸や、さらには同様に硬化物表面に露出した多孔質真球状シリカゲルを、化学処理によって溶かしだして凹凸を形成しこれによるアンカー効果を向上させることもできる。

【0020】多孔質真球状シリカゲルは接着性の改善において凹凸を導入するためにも効果的に用いられており、表面に露出させ、さらに溶かし出す等の操作を行う場合には、やはりより空隙率の高いシリカゲルの使用が望ましい。

【0021】多孔質真球状シリカゲルを硬化物表面に露出させるために用いられる処理としては化学処理や研磨等物理的な処理があげられる。具体的には化学処理としてはソフトエッジなどの酸化処理、研磨等物理的な処理としてはn軸オシレーション研磨機(n=2~8)、スクラブ研磨機等による処理があげられるが、これに限定されない。

【0022】酸化処理に用いられる酸化剤としては硝酸、硫酸、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどが用いられる。また、多孔質真球状シリカゲルを溶かし出す化学処理に用いられる薬剤としては、フッ化水素酸、水酸化ナトリウム溶液などがあげられるが、これに限定されない。

【0023】多孔質真球状シリカゲルはそのままでも使用できるが、フッ素樹脂との密着性を改良する目的で表面処理したものをを使用することも好適であり、この方法としては、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などのカップリング材処理、フッ素系界面活性剤などのノニオン系の耐熱性界面活性剤処理などが例示され、適宜組み合わせ使用できる。

【0024】フッ素樹脂と多孔質真球状シリカゲルからなる材料のシート状やフィルム状への成形方法としては公知の種々の方法が採用できる。例えば、プリント配線材などのシートとして成形する方法としては、大別してフッ素樹脂ディスパージョンを用いる方法と、フッ素樹脂粉体を用いる方法の二つがあげられるが、これに限定されない。

【0025】フッ素樹脂ディスパージョンを用いる場

合、あらかじめフッ素樹脂ディスパージョンを多孔質真球状シリカゲルと適当な混合機で混合しておき、そこへ適当な基材を含浸させたのち300~390℃の温度条件下で5~30min焼成し、成形シートを得ることができる。水性フッ素樹脂ディスパージョンとしてはアフロンプTFE/AD-1(商品名旭硝子社製)、アフロンプTFE/AD-639(商品名旭硝子社製)などが例示できる。

【0026】フッ素樹脂粉体を用いる場合、あらかじめフッ素樹脂粉体を多孔質真球状シリカゲルと適当な混合機で混合しておく。これを300~390℃の温度条件下で5~30min、厚さ0.05~5mmにプレスすることによって、成形シートを得ることができる。または混合物をビレットに成形して厚さ0.05~5mmにスカイクすることにより、成形フィルムを得ることができる。フッ素樹脂粉体としてはモールドイングパウダーアフロンプTFE G163(商品名旭硝子社製)、ファインパウダーアフロンプTFE CD-1(商品名旭硝子社製)、アフロンプTFE L-169J(商品名旭硝子社製)などが例示できる。

【0027】本発明によって得られるフッ素樹脂と特定のシリカゲルからなる低誘電率材料の誘電率は、1MHzにおいて3.0以下であり、特に2.0以下であるものを容易に得ることができる。このような本発明低誘電率材料の好ましい用途としては、低誘電率プリント配線基板用材料であり、低誘電率電線被覆用材料である。

【0028】本発明材料を、フッ素樹脂成形シート、フッ素樹脂フィルムとしてプリント配線用材料に用いる場合、そのまま用いてもよいし、基材と組み合わせて用いてもよい。この基材としては、ガラス布、フッ素繊維、フッ素樹脂繊維、耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維、低誘電率熱可塑性樹脂繊維、低誘電率熱硬化性樹脂繊維等の例示しうる繊維の中の一つまたは二種以上からなる混抄不織布など、公知の物を使用できる。

【0029】この基材はそのままでも使用できるが、フッ素樹脂との密着性を改良する目的で表面処理したものを使用することが好適であり、この方法としては、シランカップリング材やチタネートカップリング剤などのカップリング剤処理、フッ素系界面活性剤などのノニオン系の耐熱性界面活性剤処理などが例示され、適宜組み合わせて使用できる。

【0030】また前述のビレットをスカイクすることによって得られた成形フィルムは本発明の低誘電率テープ巻きなどの電線被覆用材料として好適に使用できる。この場合、成形フィルムはそのまま用いてもよいし、熱可塑性樹脂およびフィルム等と積層して用いてもよい。

【0031】さらに、本発明のフッ素樹脂と多孔質真球状シリカゲルを混合したものは、シート状またはフィルム状にしてこれらの用途に用いるほかに、そのままビルドアッププリント配線基板の絶縁層用ワニス、またはレ

ジストインキの材料としても使用できる。なお、その場合は、上記プリント基板として用いられるときよりさらに、粘性が低くかつチキソ性を持つこと等が要求される。

【0032】

【実施例】(誘電率低減効果) 誘電率測定のためのテストピースサイズは、200mm×120mm×3mm(厚さ)で、この両面に導電ペーストを塗って配線し、1MHzにおいて誘電率を測定した。

10 【0033】[例1(実施例)] ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉体100質量部に対してフルオロシランカップリング剤処理を施した多孔質真球状シリカゲル(商品名旭硝子社製サンスフェアH-33、細孔容積2.0cm³/g、平均粒子径3μm、長径に対する短径の比率0.95~1)100質量部を混合し、混合物(P1)を得た。この混合物(P1)を390℃で15minプレス成形して、フッ素樹脂量50%のシート状硬化物(Q1)を得た。この硬化物(Q1)の誘電率は1.45であった。

20 【0034】[例2(実施例)] ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉体100質量部に対して多孔質真球状シリカゲル(例1と同じ商品名旭硝子社製サンスフェアH-33)を100質量部混合し、混合物(P2)を得た。この混合物(P2)を390℃で15minプレス成形して、フッ素樹脂量50%のシート状硬化物(Q2)を得た。この硬化物(Q2)の誘電率は1.23であった。

30 【0035】[例3(実施例)] 混合物(P1)を金型に充填し390℃で30min圧縮成形して、フッ素樹脂量50%のビレットを得、これをスカイクしてシート状硬化物(Q3)を得た。この硬化物(Q3)で電線を被覆し誘電率を測定したところ1.48であった。同じく硬化物(Q3)を電線に巻き付けて誘電率を測定したところ1.46であった。

【0036】[例4(比較例)] ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉体をそのまま390℃で15minプレス成形して、樹脂量100%のシート状硬化物(R1)を得た。この硬化物(R1)の誘電率は例1に比べ高い1.95であった。

40 【0037】[例5(比較例)] ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉体をそのまま390℃で30min圧縮成形して、フッ素樹脂量50%のビレットを得、これをスカイクしてシート状硬化物(R2)を得た。この硬化物(R2)で例3と同様に電線を被覆し誘電率を測定したところ例3より高い2.1であった。同じく硬化物(R2)を例3と同様に電線に巻き付けて誘電率を測定したところ例3より高い1.97であった。

【0038】(接着性付与効果) 接着力測定は基盤目試験によって行った。

50 【0039】[例6(実施例)] 硬化物(Q1)の片面

に、厚さ18 μ mの銅箔を重ね、180℃、2時間、2MPaで成形し、厚さ0.5mmの銅張り積層板(S1)を得た。

【0040】【例7(実施例)】硬化物(Q1)の片面をスクラブ研磨機で処理した後、処理面に、厚さ18 μ mの銅箔を重ね、180℃、2時間、2MPaで成形し、厚さ0.4mmの銅張り積層板(S2)を得た。

【0041】【例8(実施例)】硬化物(Q1)の片面をスクラブ研磨機で処理した後、0.4mol/Lの水酸化ナトリウム溶液(25℃)に1時間浸漬した。取り出した後、よく水洗、乾燥させた。処理面に、厚さ18 μ mの銅箔を重ね、180℃、2時間、2MPaで成形し、厚さ0.4mmの銅張り積層板(S3)を得た。

【0042】【例9(比較例)】硬化物(R1)の片面に、厚さ18 μ mの銅箔を重ね、180℃、2時間、2MPaで成形し、厚さ0.1mmの銅張り積層板(T1)を得た。

【0043】S1～S3、T1の銅張り積層板の銅箔接着性評価結果を表1に示す。接着力の評価基準はつぎのとおりである。

◎：0.1MPa以上、

○：0.01MPa以上、かつ0.1MPa未満、

×：0.01MPa未満。

【0044】

【表1】

	S1	S2	S3	T1
接着力【◎～×】	○	◎	◎	×

【0045】(粘性に及ぼす効果)粘性をB型粘度計2号ローターを使用し、23℃にて回転数6rpm、60rpmについて、それぞれ測定を行った。

【0046】【例10(実施例)】水分散型ポリテトラフルオロエチレン樹脂(固形分量100質量部)に対してフルオロシランカップリング剤処理を施した多孔質真球状シリカゲル(例1と同じ商品名旭硝子社製サンスフェアH-33)100質量部を混合し、混合物(P3)*

*を得た。混合物(P3)の粘度は、回転数6rpmのときは170cP、回転数60rpmのときは130cPであった。

【0047】【例11(実施例)】水分散型ポリテトラフルオロエチレン樹脂(固形分量100質量部)に対してフルオロシランカップリング剤処理を施した多孔質真球状シリカゲル(商品名旭硝子社製サンスフェアH-122、細孔容積1.7cm³/g、平均粒子径12 μ m、長径に対する短径の比率0.95～1)100質量部を混合し、混合物(P4)を得た。混合物(P4)の粘度は、回転数6rpmのときは150cP、回転数60rpmのときは120cPであった。

【0048】【例12(比較例)】テトラエトキシシランのエタノール溶液をアンモニア水により加水分解した。エタノール中の分散粒子の形成後、重合工程の間に生じた空隙が維持され、超高多孔性微粒子が生成されるように、超臨界乾燥/抽出により溶媒エタノールを除去した。これらの操作によって得られた、約80%の多孔度および約10nmの細孔直径を有するシリカエーロゲル粒子を、600℃で2時間熱処理し、さらにフルオロシラン処理した。得られた粉体100質量部を、水分散型ポリテトラフルオロエチレン樹脂(固形分量100質量部)と混合し、混合物(U1)を得た。混合物(U1)の粘度は、回転数6rpmのときは480cP、回転数60rpmのときは290cPであった。また、上記操作により得られた熱処理後の粉体中心粒径は0.3 μ mであった。

【0049】

【発明の効果】本発明は、実質的に低誘電率で、基材に対しての接着性がよく強度も十分である。また、シート状やフィルム状に成形するに際して粘性を適度に調整できるので操作が容易である。したがって、低誘電率の高速演算や高周波回路に最適なプリント配線基板特にビルドアッププリント配線基板用材料や低誘電率のテープ巻きなどの電線被覆用材料として好適であるなど広い用途に適用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BD121 BD151 DJ016 FA096
FD016 GQ00 GQ01
5G303 AA05 AB06 AB12 BA12 CA01
CA09 CB30
5G305 AA06 AA14 AB10 AB15 AB34
BA15 BA24 BA26 CA38 CA51
CC02 CD01